

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-340781

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl. H05B 33/14
C09K 11/06
H05B 33/10
H05B 33/22
H05B 33/26

(21)Application number : 09-106180

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 23.04.1997

(72)Inventor : YAMAMOTO YUKIHIRO
MIYAZAKI HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 09 89645

Priority date : 08.04.1997

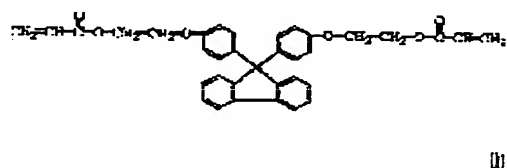
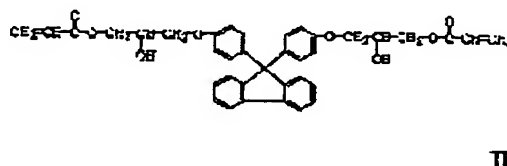
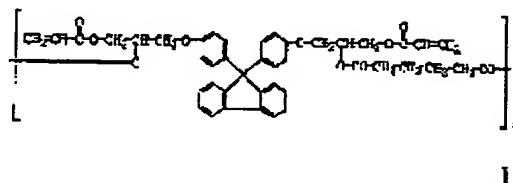
Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the heat resistance of a blue-color emitting organic electroluminescent film element by using a compound having a fluorene skeleton or its derivative as a luminescent layer.

SOLUTION: In an organic electroluminescent element, having the structure of a transparent electrode/a hole-transporting layer/a luminescent layer/an electron-transporting layer/a back electrode, PVK, TPD, or a derivative of them is used in the hole-transporting layer, and a film is formed by coating or the like. A compound represented by formula I, a compound represented by formula II, a compound represented by formula III, or a derivative of them is used in the luminescent layer, and a film is formed by coating when PVK is used. The compound of them is dissolved in an organic solvent in which PVK is insoluble or difficult to dissolve, and applied by dipping, for example, and then dried. An aluminum.oxine complex is used in the electron-transporting layer, and a film is formed by resistance heating vapor deposition. A film thickness of the hole-transporting layer is set 100-1000 angstrom, that of the luminescent layer is set 300-1500 angstrom, and that of the electron-transporting layer is set 100-1000 angstrom.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-340781

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14
C 0 9 K 11/06		C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10
33/22		33/22
33/26		33/26
		Z
		審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

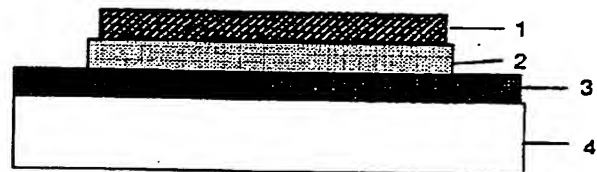
(21) 出願番号	特願平9-106180	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 4 月 23 日	(72) 発明者	山本 幸弘 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日 本製鐵株式会社技術開発本部内
(31) 優先権主張番号	特願平9-89645	(72) 発明者	宮崎 浩 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日 本製鐵株式会社技術開発本部内
(32) 優先日	平 9 (1997) 4 月 8 日	(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄 (外 1 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れた青色有機EL素子を作製する。

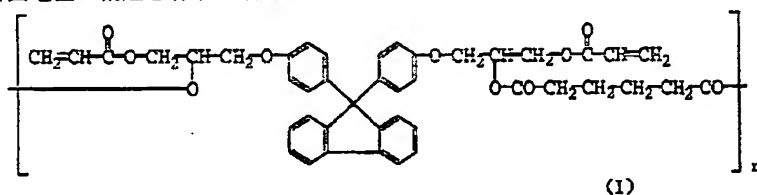
【解決手段】 透明基板上に透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／背面電極の構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層がフルオレン骨格を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子で青色発光が実現する。また、透明基板上に透明電極／発光層／背面電極の構造を有する有機EL素子において、発光層として、電子輸送物質を発光物質としての現像可能な光硬化性樹脂にドーピングさせることにより、有機LED (EL) 膜のフォトリソグラフィパターンニングが可能なフルカラー化に向けた微細な青色発光セグメントが実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／背面電極の構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が式Iで表される化合物I：

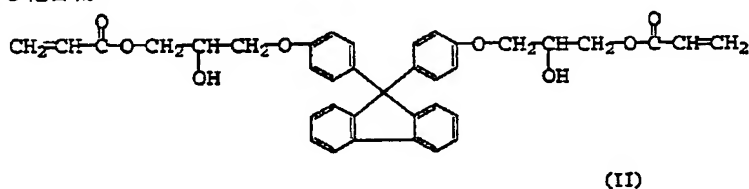
【化1】



(ただし、式中、nは1～140の範囲である。)

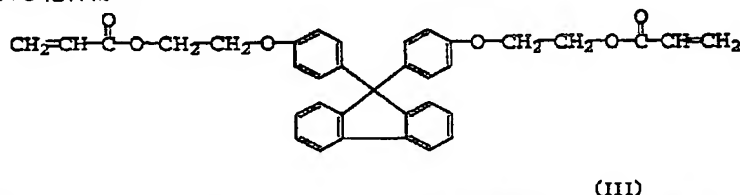
【化2】

若しくは式IIで表される化合物II：



若しくは式IIIで表される化合物III：

【化3】

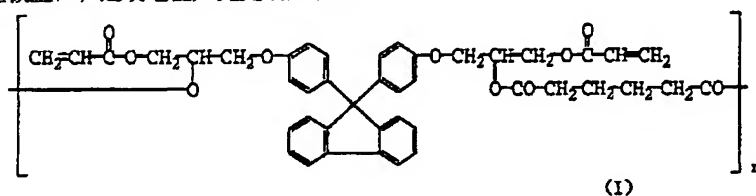


または、それらの誘導体、またはそれらの混合物から成ることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

電極の構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が式Iで表される化合物I：

【化4】

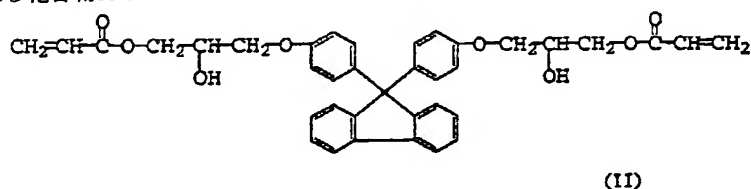
【請求項2】 透明基板上に、透明電極／発光層／背面



(ただし、式中、nは1～140の範囲である。)

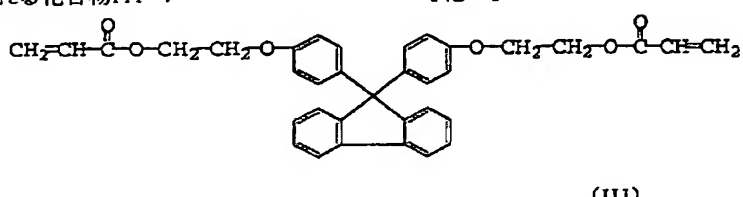
【化5】

若しくは式IIで表される化合物II：



若しくは式IIIで表される化合物III：

【化6】



またはそれらの誘導体、または、それらの混合物と、電

子輸送材料とから成ることを特徴とする有機エレクトロ

ルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項1において、正孔輸送層がPVKまたはTPD、または、それらの誘導体から成り、電子輸送層がAlqまたはPBDまたはPPCPまたはオキサジアゾール誘導体から成ることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

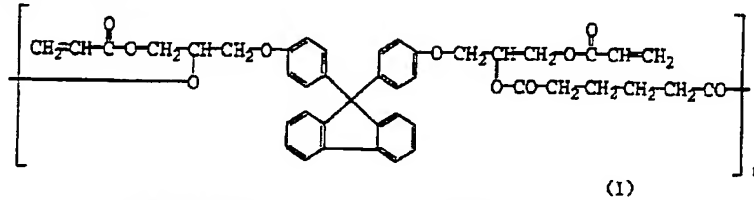
【請求項4】 請求項2において、電子輸送材料がAlqまたはPBDまたはPPCPまたはオキサジアゾール誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

センス素子。

【請求項5】 請求項1～4において、背面電極がMgAgまたはAlLi合金薄膜、またはMgとAlの二層膜であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 透明基板上に透明電極を形成し、その上にTPDまたはその誘導体を抵抗加熱法により正孔輸送層を蒸着形成し、その上に式Iで表される化合物I：

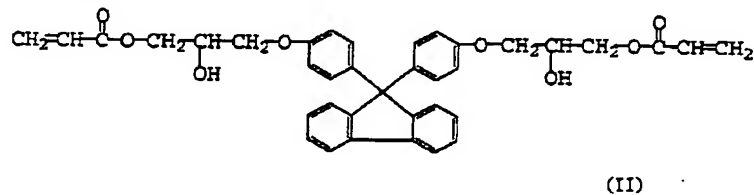
【化7】



(ただし、式中、nは1～140の範囲である。)

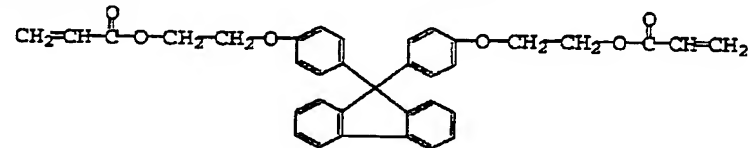
【化8】

若しくは式IIで表される化合物II：



若しくは式IIIで表される化合物III：

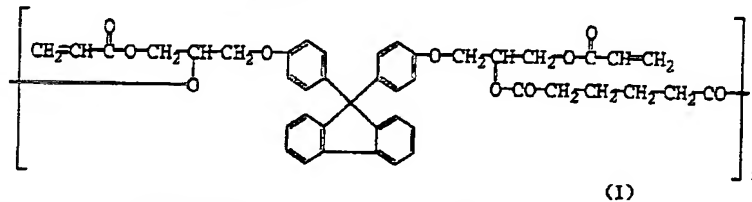
【化9】



または、それらの誘導体、または、それらの混合物を抵抗加熱法により発光層を蒸着形成し、その上にAlq、PBDまたはPPCPを抵抗加熱法により電子輸送層を蒸着形成し、その上に背面電極を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項7】 透明基板上に透明電極を形成し、その上にPVKを有機溶媒に溶解したものを塗布乾燥し正孔輸送層を形成し、その上に式Iで表される化合物I：

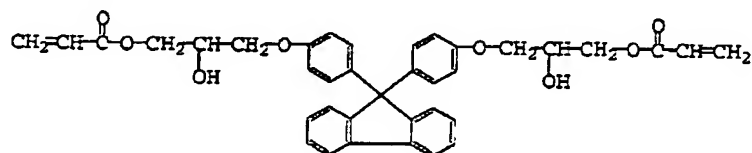
【化10】



(ただし、式中、nは1～140の範囲である。)

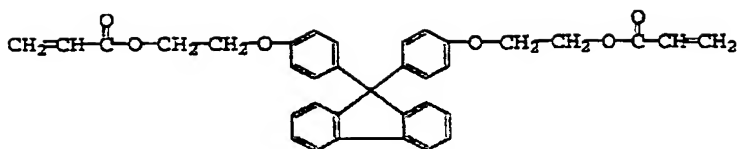
【化11】

若しくは式IIで表される化合物II：



若しくは式IIIで表される化合物III：

【化12】



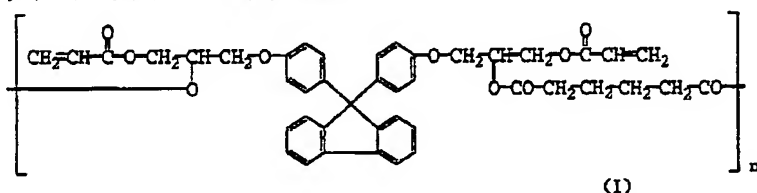
(III)

または、それらの誘導体、または、それらの混合物を抵抗加熱法により発光層として蒸着形成し、その上にAlq、PBDまたはPPCPを抵抗加熱法により電子輸送層として蒸着形成し、その上に背面電極を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造

方法。

【請求項8】 透明基板上に透明電極を形成し、その上に式I で表される化合物I :

【化13】

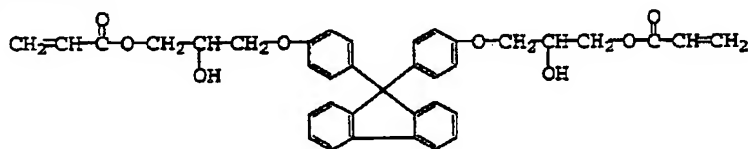


(I)

(ただし、式中、nは1~140の範囲である。)

【化14】

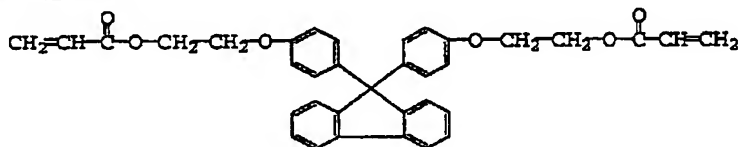
若しくは式IIで表される化合物II :



(II)

若しくは式III で表される化合物III :

【化15】



(III)

または、それらの誘導体、または、それらの混合物、またはそれと電子輸送物質 (Alq、PBDまたはPPCP) を溶媒にて溶解混合し、該溶媒を塗布乾燥して発光層を形成し、その上に背面電極を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項9】 請求項8において、発光層形成後、所定のパターンを有するマスクを用いて露光した後に、ジクロロエタンを用い発光層を所定のパターンにエッチングし、その上に背面電極を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、エレクトロルミネッセンス素子 (以下、EL素子と略称) は、自己発光のため視認性が高く、完全固体素子のため耐衝撃性に優れる等の特徴を

有し、各種表示装置に於ける発光素子として注目されている。また、R (赤) G (緑) B (青) 各色の発光が可能な薄膜面発光デバイスであることから、フルカラーフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。

【0003】 このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いる無機EL素子と、有機化合物を用いる有機EL素子があり、有機EL素子は作動電圧を大幅に低くし得るため、実用化研究が積極的に進められている。

【0004】 有機EL素子の構造は、透明基板上に陽極/発光層/陰極が構成された構造が基本であり、この基本構造に正孔注入層や電子注入層が適宜設けられたものがある。例えば、陽極/正孔注入層/発光層/陰極や、陽極/正孔注入層/発光層/電子輸送層/陰極等の構造であり、正孔注入層は陽極より注入される正孔を発光層に伝達する機能を有し、電子輸送層は陰極より注入される電子を発光層に伝達する機能を有する。正孔注入層を発光層と陽極との間に介在させることにより、より低い作動電圧で多くの正孔が発光層に注入されると共に、発

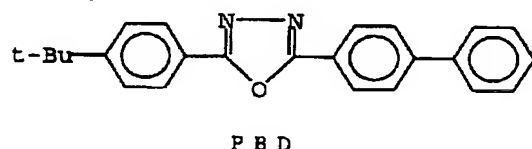
光層に陰極または電子輸送層より注入される電子が発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により発光層内の界面に蓄積され、発光効率上がることを利用したものである。（「アプライド・フィジックス・レターズ」第51巻、第913ページ（1987年））

また、有機EL素子の基本構造（陽極／発光層／陰極）のものにも種々のものがある。

【0005】例えば、（1）正孔輸送物質と、電子輸送物質と、正孔と電子の再結合にตอบสนองして発光する発光物質とを混合した発光層からなる素子であり、正孔輸送物質としてポリ・ビニル・カルバゾール（PVK）を、電子輸送物質としてPBDと呼ばれるオキサジアゾール誘導体を、発光物質としてクマリン誘導体を用いて高輝度の緑色発光を実現したことが開示されている。（「応用物理」第61巻、第1044ページ（1992年））

【0006】

【化16】



【0007】また、（2）正孔輸送物質と、電子輸送物質と、発光物質とを、正孔も電子も輸送しないマトリックス物質にドーブした発光層からなる素子であり、正孔輸送物質としてTPDを、電子輸送物質としてアルミニウム・オキシシラン錯体を、発光物質としてクマリン誘導体

を、マトリックスとしてポリメチレンメタアクリレート（PMMA）を用いて高輝度の緑色発光を実現したことが開示されている。（「アプライド・フィジックス・レターズ」第61巻、第761ページ（1992年））

しかし、これらの素子作製にあたり、青色及び赤色発光のための発光材料の開発が遅れており、長寿命のフルカラーディスプレイの実現に至っていない。

【0008】これまでに、青色発光材料としては、ジスチリルアリーレン誘導体、ポリアルキルフルオレン、ポリメチルフェニルシラン、ポリパラフェニレン、ポリジヘプチルオキシフェニレン、亜鉛錯体；（Zn（oxz）₂；oxz＝オキサゾール）、オキサジアゾール誘導体、テトラフェニルシクロペンタジエン、テトラフェニルプタジエン等がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述した様にこれまでの有機エレクトロルミネッセンス素子製造において、青色発光有機LED（EL）膜の素子の耐熱性に問題点があったことから、青色の素子の寿命に困難を抱えていた。

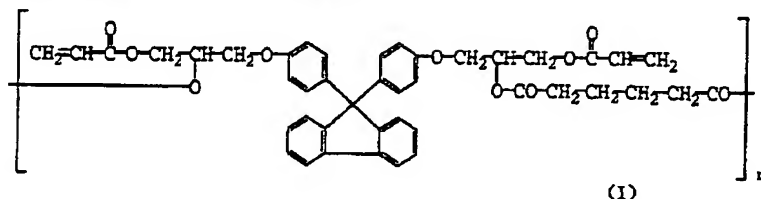
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは種々検討の結果、ある種の化合物、即ち、式Iで表される化合物I

：

【0011】

【化17】

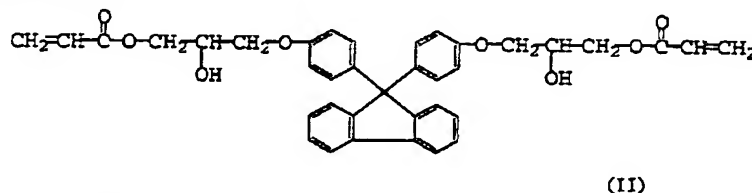


【0012】（ただし、式中、nは1～140の範囲である。）

【0013】

【化18】

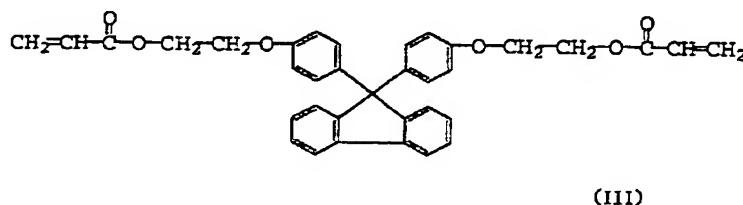
若しくは式IIで表される化合物II：



【0014】若しくは式IIIで表される化合物III：

【化19】

【0015】



【0016】またはそれらの誘導体またはそれらの混合物が、青色の発光を示し、電子輸送物質のドーピング（分子分散）が可能で、かつフォトリソグラフィパターンニングが可能で耐熱性がある物質であることを発見した。

【0017】これを利用し、透明基板上に透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／背面電極の構造を有する有機EL素子を以下のように作製し、青色発光を確認するに至った。正孔輸送層にPVK使用時は、PVKを有機溶媒に溶解し、ITO付き透明基板上に塗布乾燥してPVK薄膜を作製し、発光層として前記の化合物I若しくはII若しくはIII またはそれらの誘導体またはそれらの混合物を適度な溶媒に溶解し、PVK膜上に塗布し、さらにAlq、PPCP（1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニル-1, 3-シクロペンタジエン）、PBD等の電子輸送層を蒸着し、その上に陰極の金属電極を蒸着した。正孔輸送層にTPD（N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン）またはその誘導体を使用する時は、TPDまたはその誘導体を蒸着し、ついで、前記の化合物I若しくはII若しくはIII またはそれらの誘導体またはそれらの混合物を蒸着し、更にAlq、PPCP、PBD等の電子輸送層を蒸着し、その上に陰極の金属電極を蒸着した。いずれも、直流を流すことにより、青色発光を確認した。

【0018】また、別の利用法として、透明基板上に透明電極／発光層／背面電極の構造を有する有機EL素子において、発光層として、電子輸送性物質を、マトリックスとして前記の化合物I若しくはII若しくはIII またはそれらの誘導体またはそれらの混合物にドーピングさせることにより、有機LED（EL）膜のフォトリソグラフィパターンニングが可能となり、フルカラー化に向けた微細な青色発光セグメントの配列が実現できることを見つけて発明に至った。また、このマトリックスは、熱的に安定なものであり、かつ薄膜性に優れ均一で緻密な膜が形成でき、電極形成時にピンホールが発生しにくいことから、耐熱性（長寿命化）も期待できる。また、耐久性を良くすることを目的として、水分や酸素を遮断するために樹脂で封止したり、酸化ゲルマニウムの薄膜を蒸着するということもできる。

【0019】

【発明の実施の形態】次に本発明について詳細に述べる。

【0020】透明基板としては、ガラス又は透明樹脂（例えばポリエーテルスルホン、ポリアリレート）の基板が使用可能である。

【0021】基板側の電極としては、透明電極にする必要があり、例えばIndium Tin Oxide（ITO）が使用できる。

【0022】図2に示すような透明電極9／正孔輸送層

8／発光層7／電子輸送層6／背面電極5の構造を有する有機EL素子においては、正孔輸送層8としては、PVK、TPD、TPDの誘導体を使用し、膜作製においては、塗布、蒸着いずれでも使用化合物に相応しい方法で良い。PVKであれば、蒸着は困難を伴うので、ジクロロエタン、ジクロロメタン等の溶解できる溶媒を使用し、1～3wt%溶液とし、ディップまたはスピンコートで塗布する。TPD、TPDの誘導体を使用する時は、抵抗加熱蒸着法を用い、150℃～250℃で真空蒸着を行う。次に発光層7は、前記の化合物I若しくはII若しくはIII またはそれらの誘導体をPVK使用時は塗布で、TPD等の低分子物質使用時は蒸着により、それぞれ製膜する。塗布の場合は、発光層化合物をPVKを溶かさないあるいはPVKの溶解度の低い有機溶媒に溶解し、ディップまたはスピンコートで塗布し乾燥する。この場合、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテイト等の1～3wt%溶液が相応しい。電子輸送層6はアルミ・オキシ錯体（Alq）、オキサジアゾール誘導体等が使用でき、抵抗加熱蒸着で150～250℃で製膜する。蒸着時の真空度はいずれの蒸着時も 6.0×10^{-6} から 5.0×10^{-5} Torrが相応しい。それぞれの膜厚は、正孔輸送層8が100～1000オングストローム、発光層7が300～1500オングストローム、そして電子輸送層6が100～1000オングストロームである。それ以下であると絶縁性が悪く、それ以上であると電圧を印加しても電流が流れにくくなる。

【0023】図1に示すような透明電極3／発光層2／背面電極1の構造を有する有機EL素子においては、発光層2としては、電子輸送物質を、マトリックスとして前記の化合物I若しくはII若しくはIII またはそれらの誘導体にドーピングさせた層であり、電子輸送物質は、マトリックスに分子分散して安定なものであれば種類は問わない。具体的には、電子輸送物質としてはアルミ・オキシ錯体（Alq）、オキサジアゾール誘導体等が使用できる。電子輸送材料を添加する場合の添加量は、物質により大きく異なるが、概ね0.01重量%から60重量%の間である。一般に好ましくは20～30重量%前後である。マトリックス化合物、電子輸送物質、かつ、時に正孔輸送物質をそれら全てを溶解する有機溶媒に、たとえば、ジクロロエタン、ジクロロメタンに1～3wt%で溶解し、ディップまたはスピンコートにて塗布し乾燥して製膜する。また、発光層2の膜厚は、500～3000オングストロームが相応しい。これより薄いと絶縁性が悪く、厚いと発光しにくくなる。微細パターンニングを要する場合は、所定のマスクを用いて紫外線にて露光すればよい。光量は50～400mjである。

【0024】それぞれの場合に、背面電極としては、MgAg、AlLi、Al等の薄膜が使用できる。真空度は 6.0×10^{-6} から 5.0×10^{-5} Torrが相応しい。

【0025】

【実施例】以下、本発明を具体例により説明する。

【0026】実施例1

透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／背面電極の構造を有する有機EL素子においては、以下のように素子を形成した。ITOの透明電極が形成されたガラス基板を洗浄し、正孔輸送層としては、PVKを1，2-ジクロロエタンに溶解し、スピンコート法により500オングストロームで製膜する。さらに、その上に、発光層としては、前記の化合物I（nは平均で3～4である）をトルエンに溶解したものを作製し、スピンコートにより1000オングストロームで塗布する。次に、電子輸送層としてアルミ・オキシ錯体（Alq）の500オングストロームを蒸着で製膜する。その上に背面電極としてMgを100オングストローム、ついでAlを1000オングストロームで蒸着した。

【0027】この素子に電流を流したところ、12Vで青色に発光した。

【0028】実施例2

透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／背面電極の構造を有する有機EL素子においては、以下のように素子を形成した。ITOの透明電極が形成されたガラス基板を洗浄し、正孔輸送層としては、TPDを500オングストロームで蒸着する。さらに、その上に、発光層としては、前記の化合物I（nは平均で3～4である）を1000オングストロームで蒸着する。次に、電子輸送層としてアルミ・オキシ錯体（Alq）の500オングストロームを蒸着で製膜する。その上に背面電極としてMgを100オングストローム、ついでAlを1000オングストロームで蒸着した。

【0029】この素子に電流を流したところ、15Vで青色に発光した。

【0030】実施例3

1，2-ジクロロエタンに、前記の化合物I（nは平均で3～4である）と、Alq（アルミニウムオキシ錯体）（化合物Iの50重量%添加）とを加え、混合攪拌して溶解し1．5重量%の溶液を作製した。

【0031】次にITOの透明電極が形成されたガラス

基板を洗浄し、上記溶液をスピンコート法にて全面塗布し、80℃にて30秒乾燥し、1000オングストロームの膜を製膜した。

【0032】次に、該塗布基板の中央部に直径10mmの円盤状マスクをセットし、200～1000mjの紫外線露光を行った後、該塗布基板を1，2-ジクロロエタンに浸漬し、中央部のみに発光層を形成した。

【0033】次に、中央部のみ発光層と同様の直径5mmの円盤状マスクをセットし蒸着法により背面電極としてMg100オングストロームついでAlを1000オングストローム形成し、中央部に直径5mmの円盤状電極が形成された有機EL素子を完成させた。

【0034】中央部に形成された円盤状の電極および発光層の寸法精度は5μm以下であった。

【0035】また、作成された素子は、DC18Vを印加したところ明瞭な青色の発光が認められた。

【0036】

【発明の効果】以上述べた如く、発光層として前記の化合物I若しくはII若しくはIIIまたはそれらの誘導体またはそれらの混合物を用いることにより、青色有機EL素子が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい単層型素子の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の好ましい積層型素子の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1…背面電極
- 2…発光層
- 3…透明電極（ITO）
- 4…ガラス基板
- 5…背面電極
- 6…電子移動層
- 7…発光層
- 8…正孔移動層
- 9…透明電極（ITO）
- 10…ガラス基板

【図1】



【図2】

